

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-272077

(43)Date of publication of application : 06.11.1990

(51)Int.Cl.

C09J179/08

C09J 7/02

C09J 7/02

(21)Application number : 01-093897

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 13.04.1989

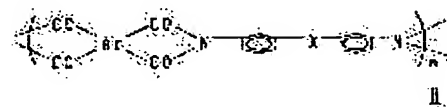
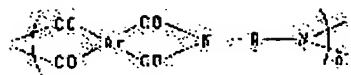
(72)Inventor : IGARASHI KAZUMASA
IWAMOTO TOSHIKI

(54) HEAT-RESISTANT ADHESIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title material for films or tapes insulate or fix electrical and electronic parts, etc., made up of the first layer consisting of non-thermoplastic aromatic polyimide supporting film and the second layer consisting of a thermoplastic aromatic polyimide adhesive layer.

CONSTITUTION: The objective material made up of (A) the first layer consisting of a non-thermoplastic aromatic polyimide supporting film with recurring unit of formula I (Ar is aromatic tetracarboxylic acid; R is symmetric aromatic p-substituted diamine; n is integer ≥ 1) as the main constituent and (B) the second layer consisting of a thermoplastic aromatic polyimide adhesive layer with recurring unit of formula II (R is symmetric aromatic m-substituted diamine) as the main constituent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-272077

⑤ Int. Cl.⁵C 09 J 179/08
7/02

識別記号

JGE
JHR A
JKD B

庁内整理番号

8830-4J
7038-4J
7038-4J

④ 公開 平成2年(1990)11月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性接着材料

⑯ 特 願 平1-93897

⑰ 出 願 平1(1989)4月13日

⑱ 発 明 者 五十嵐 一 雅 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
 ⑲ 発 明 者 岩 元 登 志 明 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 西 藤 征 彦

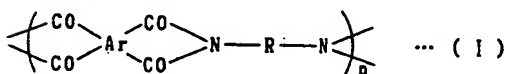
明 細 書

1. 発明の名称

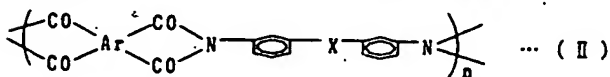
耐熱性接着材料

2. 特許請求の範囲

(1) 二層構造を有し、第一の層が、下記の一般式(I)で表される繰り返し単位を主成分とする非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムからなり、第二の層が、下記の一般式(II)で表される繰り返し単位を主成分とする熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層からなることを特徴とする耐熱性接着材料。



上記式(I)において、Arは芳香族テトラカルボン酸残基、Rは対称型芳香族パラ置換ジアミン残基であり、nは1以上の整数である。

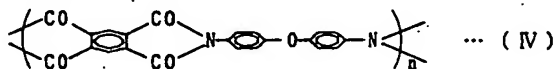
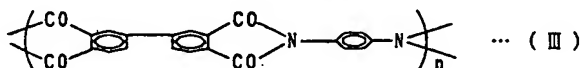


上記式(II)において、Arは芳香族テトラカルボン酸残基、Rは対称型芳香族メタ置換ジアミン残基であり、nは1以上の整数である。

ン残基であり、nは1以上の整数である。

(2) 熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層のガラス転移温度が280℃以下である請求項(1)記載の耐熱性接着材料。

(3) 非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムが、下記の一般式(III)および(IV)で表される繰り返し単位を主成分とするものである請求項(1)または(2)記載の耐熱性接着材料。



上記式(III)および(IV)において、nは正の整数である。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、耐熱性が要求される電子部品、電気部品等の絶縁用または固定用等のフィルムまたはテープ等に用いられる耐熱性接着材料に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、大形コンピュータの大容量化、高速化が一層進み、VLSIに代表される半導体素子はますます微細化、高集積化の動きにある。そして、このような半導体素子を基板上に搭載する技術として、例えば複数の半導体素子を同時に一括して基板上に搭載するマルチチップ基板モジュール等が提案されている。

しかしながら、コンピュータの進歩にしたがい高密度実装化の動きのなかで、入力端子数のより増加した半導体素子を小面積の基板上に実装するには搭載基板もまた高密度配線を行う必要が生じる。上記要求に沿って銅ポリイミド多層配線基板が開発されたが、銅導体が容易に酸化するため、銅配線の露出する第一層の表面も液状ポリイミドワニス（ポリイミド酸溶液）でオーバーコートして銅の酸化を防止する必要が生じている。しかし、このように、配線基板の最上層まで高価な液状ポリイミドワニスを用いて保護膜を形成することとは、最上層に形成されるオーバーコート

膜には層間絶縁性が要求されていないことからわかるように、不経済的であり、基板の製造工程をますます複雑化するものである。そのため、上記問題点の解決策として、上記液状ポリイミドワニスをスピンコート法で塗布し、窒素気流下350℃程度で焼成することにより保護膜を形成するという工程や、上記スピンコート法の工程の簡素化法として、ポリイミドペーストを用いてスクリーン印刷法でコーティングする方法が提案されている。しかし、上記スクリーン印刷法においても、窒素気流下300～350℃の高温での焼成が必要である。さらに、より安価でかつ製造工程を簡素化させる方法としては、耐熱性芳香族ポリイミドフィルムを最上層である銅配線が露出する第一層の銅配線保護部分に貼り合わせる方法があげられるが、この方法に使用可能な特性を有する接着フィルムは未だ開発されていないのが実情である。すなわち、このような多層配線パッケージにおいて、デバイス自体から発する熱や後工程のメタライズ、低融点ガラスを用いたパッケージ容器の

上蓋の接着の高温熱処理工程に対して耐熱性を有する用途に使用可能な接着フィルムは未だ開発されていない。

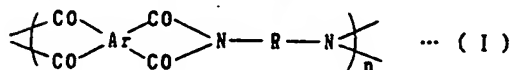
一方、タブ付きリードフレームを使用するセラミックスパッケージは、セラミックス容器の上蓋と下蓋とを低融点ガラスを用いて450℃から500℃に加熱して接着封止されているが、従来の熱硬化型アクリル接着剤層や、ゴム・エポキシ接着剤やゴム・フェノール接着剤等の層を有するリードフレーム固定用ポリイミドテープをリードピン固定用に用いた場合、上記ポリイミドテープの耐熱性が小さいため、加熱時に生ずる有機タール分による素子表面の汚染や、発生するガス成分による低融点ガラス封止部分のガス抜けによるピンホールの発生ならびにテープの肉厚を薄くする等の欠陥が生じたり、さらには高温にさらされた場合、リードピンを接着固定させる高温接着強度が著しく低下しリードシフト等のリードピンの熱変形を防止できない等の数多くの問題点を有している。このような問題点を解決するためには、上記接着

剤層を構成する成分の耐熱性を向上させる必要があり、このような接着剤層を有するテープの開発が強く望まれている。

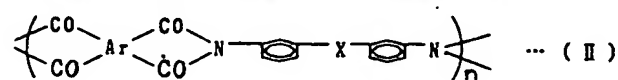
この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐熱性に優れた耐熱性接着材料の提供をその目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的を達成するため、この発明の耐熱性接着材料は、二層構造を有し、第一の層が、下記の一般式（I）で表される繰り返し単位を主成分とする非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムからなり、第二の層が、下記の一般式（II）で表される繰り返し単位を主成分とする熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層からなるという構成をとる。



上記式（I）において、Arは芳香族テトラカルボン酸残基、Rは対称型芳香族パラ置換ジアミン残基であり、nは1以上の整数である。



上記式 (I) において、Ar は芳香族テトラカルボン酸残基、R は対称型芳香族メタ置換ジアミン残基であり、n は 1 以上の整数である。

(作用)

すなわち、本発明者らは、耐熱性に優れた接着剤層を有するフィルム等の接着材料を得るために、上記接着材料を構成する支持フィルムおよび接着剤層の構成成分を中心に研究を重ねた。その結果、成形体を構成する成分として上記一般式 (I) で表される繰返し単位を主成分とする非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムを、また接着剤層を構成する成分として上記一般式 (II) で表される繰返し単位を主成分とする熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤を用い、これらを組み合わせると、耐熱性に優れた耐熱性接着材料が得られるようになることを見出しこの発明に到達した。

なお、ここで「主成分とする」とは、全体が主成分のみからなる場合も含める趣旨である。

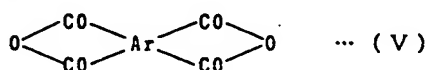
この発明の耐熱性接着材料は、上記一般式 (I)

物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルフィド二無水物、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7,

) で表される非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムと、上記の一般式 (II) で表される熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤とを用いて得られる。

上記一般式 (I) で表される非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と対称型芳香族パラ置換ジアミンとの反応によつて得られる。

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、下記の一般式 (V) で表されるものが用いられる。



上記式 (V) において、Ar は芳香族テトラカルボン酸残基である。

具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水

8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) テトラメチルジシロキサン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) テトラメチルジシロキサン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物等があげられる。これらは単独でもしくは併せて用いることができる。

上記対称型芳香族パラ置換ジアミンとしては、下記の一般式 (VI) で表されるものが用いられる。



上記式 (VI) において、R は対称型芳香族パラ置換ジアミン残基である。

具体的には、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2,

2-ビス(4-アミノフェニル)テトラフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(4-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン等があげられる。これらは単独でもしくは併せて用いることができる。

この発明に用いる非熱可塑性芳香族ポリイミド

ホスホルアミド、テトラメチル尿素、N-メチルカプロラクタム等があげられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし併用してもよい。

上記のようにして、非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムを製造する際、ポリイミド酸重合体溶液の固有粘度は0.8~6 dl/gの範囲に設定することが好ましい。上記固有粘度は、N-メチル-2-ピロリドン中0.5 g/ml (30℃)の濃度で測定し、下記の式で計算された値である。

$$\text{固有粘度 } \eta_{\text{inch}} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{C}$$

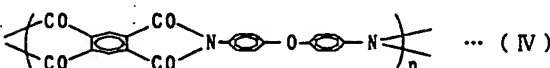
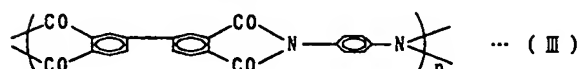
ただし、式中Cは重合体溶液の濃度であり、 η はN-メチル-2-ピロリドンを用いた重合体溶液の粘度である。また、 η_0 はN-メチル-2-ピロリドンの粘度である。

このようにして得られる非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムにおいて、特に好適なものとしては、下記的一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)で表されるもの、例えばデュボン社製のカプトン、鐘ヶ瀬化学社製のアビカル、宇部興産社製のユービレ

支持フィルムは、上記原料を用いて例えばつぎのようにして作製される。すなわち、芳香族テトラカルボン酸二無水物と対称型芳香族パラ置換ジアミンとを略等モルで有機溶媒中において、公知の方法(米国特許第4065345号)にしたがい、必要に応じて冷却しながら60℃以下で重合させるという低温溶液重合を行い、透明粘稠なポリイミド酸重合体溶液をつくり、これをガラス板やステンレス鏡面上に流延塗布し、100~180℃で乾燥する。そして、180~300℃で脱水閉環して流延基材から剥離することにより作製される。さらに、上記のようにして得られた非熱可塑性芳香族ポリイミド支持成形体は、ピンテンター等を用いて300~400℃で延伸処理することも可能である。

上記有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアルデヒド、N, N-ジメチルアセトアルデヒド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリン、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチル

ツクスRタイプおよびユービレツクスSタイプ、日東電工社製のU-フィルムUおよびU-フィルムK等があげられる。



上記式(Ⅲ)および(Ⅳ)において、nは正の整数である。

上記非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムの厚みは、特に制限するものではなく、例えば125 μm (1/2mil), 25 μm (1mil), 40 μm , 50 (2mil), 75 μm (3mil), 125 μm (5mil)等があげられる。また、熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層との接着力の向上のために、非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムの接着剤層形成面を火炎処理、コロナ処理、O₂プラズマ処理、スパッタリング処理および金属Na処理等を施すことが可能である。

また、上記非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フ

イルム面に熱可塑性芳香族ポリイミド接着層を形成する熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と対称型芳香族メタ置換ジアミンとを用いて得られる。

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、前記非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルム of 原料と同様のものがあげられる。

上記対称型芳香族メタ置換ジアミンとしては、下記的一般式(VI)で表されるものがあげられる。



上記式(VI)において、Xは対称型芳香族メタ置換残基であり、例えば $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ があげられる。

具体的には、3, 3'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)テトラフルオロプロパン、

キシ)ベンゾイル)ベンゼン等があげられる。これらは単独でもしくは併せて用いられる。

また、上記対称型メタ置換ジアミンは、その0~50モル%を前記一般式(VI)で表される対称型芳香族バラ置換ジアミン単独もしくは2種以上を置換して用いてもよいが、対称型芳香族バラ置換ジアミンの使用割合は得られる熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤の熱可塑性を発現できる範囲内 でなければならない。

この発明に用いられる熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤となる熱可塑性芳香族ポリイミド酸溶液は、上記原料を用いて例えばつぎのようにして作製される。すなわち、芳香族テトラカルボン酸二無水物と対称型芳香族メタ置換ジアミンとを略等モル有機溶媒中において、必要に応じ冷却しながら固有粘度が0.3~3.0 dl/gに達するまで60℃以下の低温溶液重合反応を行うことにより透明粘稠な熱可塑性芳香族ポリイミド前駆体のポリイミド酸溶液を作製することができる。

このようにして得られる熱可塑性芳香族ポリイ

ミド接着剤は、ガラス転移温度が280℃以下であることが好ましく、特に好ましいのは200℃以下である。上記のように低いガラス転移温度を有すると、上記接着剤層の接着機能をゴム領域で発現させるこの発明での接着剤において極めて有効である。このようなものとして、例えば米国航空宇宙局(NASA)で開発された3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下「BTDA」と略す)と3, 3'-ジアミノベンゾフェノンからなる芳香族ポリイミド(米国特許第4065345号、米国特許第4094862号)をあげることができる。また、もう一つの例として、BTDAと1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンからなる芳香族ポリイミドをあげることができる。

また、上記熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤は、前記非熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を0~50重量%の範囲内で混合することができる。すなわち、非熱可塑性芳香族ポリイミド前駆体溶液の混合割合が50重量%を超えると得られる接着剤

層がガラス転移温度を超えたゴム領域における接着性に劣るからである。

この発明の耐熱性接着材料は、例えばつぎのようにして得られる。すなわち、前記非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルムの片面に、熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層を形成する上記熱可塑性芳香族ポリイミド前駆体溶液をロールコーター、ナイフコーター、フローコーター、アプリケーションター等で流延塗布して120～200℃で乾燥を施すことにより得られる。そして、このようにして得られる耐熱性接着材料を、被接着対象物に接着させた後200～350℃に加熱することによりイミド化が完結される。この場合、上記方法により形成される熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層中有機溶媒が0～30重量%の割合で残存してもよい。また、上記のように被接着対象物に接触させた後加熱してイミド化を完結するのではなく、耐熱性接着材料の作製段階において200～350℃の後加熱によりイミド化を予め完結させてもよい。

(発明の効果)

以上のように、この発明の耐熱性接着材料は、前記一般式(I)で表される非熱可塑性芳香族ポリイミド成形体に、前記一般式(II)で表される熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層を設けて構成されているため、優れた耐熱性を備えている。したがって、耐熱性を必要とする用途、例えば電子部品の絶縁用および固定用接着フィルム等に最適である。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

(実施例1)

攪拌機、冷却管、温度計および窒素導入管を備えた容器に、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン21.2g(0.1モル)とN, N-ジメチルアセトアミド30.26gを入れた。そして、窒素気流下BTDA32.2g(0.1モル)を徐々に添加し、水浴で60℃以下を保ちながら6時間攪拌することにより固有粘度0.85dl/gの淡褐色透明粘稠なポリアミド酸溶液を作製した。つぎに、上記ポ

上記熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層は、常温において非粘着性であり、ハンドリング性がよく、被接着対象物に対する上記ポリイミド接着剤層の接着方法は、ホットプレートを用いてガラス転移温度を10℃から150℃を超える温度に設定しておき、2～50kg/cm²の圧力で熱圧着するという方法により行われる。また、上記ポリイミド接着剤層への異物の付着を防止するために、ポリイミド接着剤層面にポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルムおよびフッ素樹脂フィルム等を保護フィルムとして用いてもよい。

このようにして得られる耐熱性接着材料を用いた耐熱性接着テープは、例えば耐熱性接着材料を樹脂管や紙管に巻き取り、管の長軸方向にスリット裁断加工を施すことにより得られる。

このようにして得られるこの発明の耐熱性接着材料は、図面に示すように、非熱可塑性芳香族ポリイミド支持フィルム1に熱可塑性芳香族ポリイミド接着剤層2が形成されている。このため、優れた耐熱性を有している。

リアミド酸溶液を厚み50μm(2mil)のカプトンフィルム(デュボン社製)上に150℃で2時間乾燥し厚みが25μmになるようにアプリケーションターを用いて塗布し、目的の耐熱性接着材料である芳香族ポリイミド構造体を得た。

得られた芳香族ポリイミド構造体を300℃で1時間加熱した後の熱分解開始温度(窒素気流下10℃/minで昇温しTGA(理学電機社製)で測定した)は520℃であつた。つぎに、これを幅10mmに切断し、200℃ホットプレート上に予め加熱してある厚み0.20mmの42アロイ板上に6kg/cm²の圧力で1秒間均一に熱圧着し、さらに250℃で6時間加熱した。この後、室温まで冷却してそのときの90°ピール接着力は2.2kgf/cmであつた。

(実施例2)

窒素気流下N-メチル-2-ピロリドン347.9g有機溶媒にて1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン29.2g(0.1モル)とBTDA32.2g(0.1モル)とを60℃以下で重合反

応させた。それ以外は実施例1と同様にして固有粘度1.8 dl/gの淡褐色透明粘稠ポリアミド酸溶液（以下「ワニスA」と称す）を作製した。このワニスAを厚み25 μ mのユービレックス25S（宇部興産社製）上に150℃で4時間乾燥したのちの厚みが15 μ mとなるようにアプリケーションで塗布し、目的の耐熱性接着材料である芳香族ポリイミド構造体を得た。

得られた芳香族ポリイミド構造体を350℃で1時間加熱した後の熱分解開始温度は485℃であつた。つぎに、これを実施例1と同様にして42アロイとの90°ピール接着力を測定したところ1.9 kgf/cmであつた。

〔実施例3〕

窒素気流下N-メチル-2-ピロリドン279.9g有機溶媒にて4,4-ジアミノジフェニルエーテル20.0g（0.1モル）と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g（0.1モル）とを60℃以下で重合反応させた。それ以外は実施例1と同様にして固有粘度3.5

媒量は14重量%であつた。

得られた芳香族ポリイミド構造体を250℃で6時間加熱した後の熱分解開始温度は530℃であつた。つぎに、これを実施例1と同様にして42アロイ板上に熱圧着したが、全く接着しなかつた。さらに、60秒間熱圧着しても90°ピール接着力は0.01 kgf/cmと著しく低い値のものであつた。

〔比較例2〕

窒素気流下N-メチル-2-ピロリドン236.9g有機溶媒にて4,4-ジアミノジフェニルエーテル20.0g（0.1モル）とピロメリット酸二無水物21.8g（0.1モル）とを60℃以下で重合反応させた。それ以外は実施例1と同様にして固有粘度3.3 dl/gの淡褐色透明粘稠ポリアミド酸溶液を作製した。つぎに、このポリアミド酸溶液を厚み50 μ mのカブトン200H（デュボン社製）上に180℃で1時間乾燥した後の厚みが20 μ mとなるようにアプリケーションで塗布し、耐熱性接着材料である芳香族ポリイミド構造体を得た。

dl/gの淡褐色透明粘稠ポリアミド酸溶液（以下「ワニスB」と称す）を作製した。つぎに、ワニスA90重量部とワニスB10重量部とをよく混合して、この混合溶液を厚み50 μ mのアビカル50AH（鐘ヶ淵化学社製）上に150℃で1時間乾燥したのちの厚みが22 μ mとなるようにロールコーターで塗布し、目的の耐熱性接着材料である芳香族ポリイミド構造体を得た。このときの残存溶媒量は15重量%であつた。

得られた芳香族ポリイミド構造体を250℃で6時間加熱した後の熱分解開始温度は485℃であつた。つぎに、これを実施例1と同様にして42アロイとの90°ピール接着力を測定したところ1.7 kgf/cmであつた。

〔比較例1〕

ワニスBのみを用いて厚み50 μ mのアビカル50AH（鐘ヶ淵化学社製）上に150℃で1時間乾燥したのちの厚みが22 μ mとなるようにロールコーターで塗布し、耐熱性接着材料である芳香族ポリイミド構造体を得た。このときの残存溶

媒量は14重量%であつた。

得られた芳香族ポリイミド構造体を350℃で1時間加熱した後の熱分解開始温度は560℃であつた。つぎに、これを実施例1と同様にして42アロイ板上に熱圧着したが、全く接着しなかつた。

〔比較例3〕

ワニスA40重量部とワニスB60重量部とをよく混合しこの混合液を厚み50 μ mのアビカル50AH（鐘ヶ淵化学社製）上に150℃で1時間乾燥した後の厚みが22 μ mとなるようにロールコーターで塗布した。このときの残存溶媒量は15重量%であつた。

得られた芳香族ポリイミド構造体を250℃で6時間加熱した後の熱分解開始温度は490℃であつた。つぎに、これを実施例1と同様にして42アロイ板との90°ピール接着力を測定したところ0.1 kgf/cmと著しく低かつた。

なお、実施例1品および実施例2品の熱可塑性芳香族ポリイミド接着層のガラス転移温度は、そ

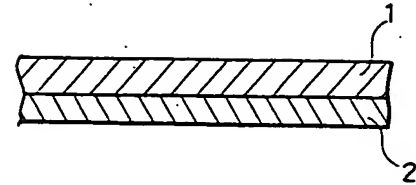
れぞれ255℃および193℃であつた。

このように、実施例は比較例に比べて熱分解開始温度も高くしかも接着力も高い。このことから、上記実施例品は耐熱性が要求される分野の使用に有効であることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明の一実施例を示す縦断面図である。

1…非熱可塑性芳香族ポリイミド成形体 2…
熱可塑性芳香族ポリイミド接着層



特許出願人 日東電工株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征 彦